

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-344825

(43)Date of publication of application : 14.12.2001

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

B41M 5/26

G23C 14/34

G11B 7/26

(21)Application number : 2001-081950

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 22.03.2001

(72)Inventor : FUKUZAWA SHIGETOSHI

(30)Priority

Priority number : 2000091375

Priority date : 29.03.2000

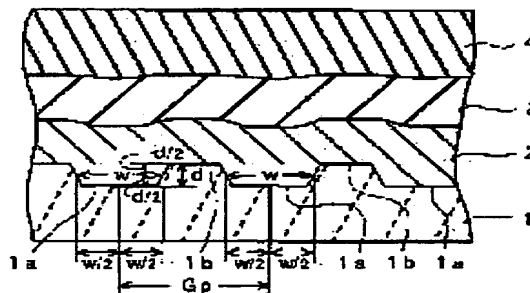
Priority country : JP

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical recording medium excellent also in high temperature and high humidity resistances while using a silver reflecting film which ensures a cost lowering effect and a high reflecting characteristic as compared with a gold reflecting film and to provide a method for producing the medium.

**SOLUTION:** The optical recording medium is obtained by successively stacking at least an organic dye-containing recording layer, a light reflecting layer comprising a metal and a protective layer on a light transmissive substrate. The light reflecting layer is a silver-base thin film, and when X-ray diffraction intensity by (111) face and that by (200) face in an X-ray diffraction spectrum measured by a  $\theta$ - $2\theta$  method ( $\theta$  is the angle of incidence on the surface of the light transmissive substrate) are represented by  $I(111)$  and  $I(200)$ , respectively, the silver-base thin film satisfies  $I(200)/I(111) > 0.40$ . In the formation of the light reflecting layer, the silver-base thin film is obtained by controlling the pressure of a sputtering gas in a sputtering chamber (e.g. to 0.23-1.00 Pa).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3600177

[Date of registration]

24.09.2004

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-344825  
(P2001-344825A)

(43) 公開日 平成13年12月14日(2001. 12. 14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24	5 3 8 F
	5 1 6		5 3 8 E
	5 6 1		5 1 6
B 4 1 M 5/26		C 2 3 C 14/34	5 6 1 M
			M
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-81950(P2001-81950)  
(22) 出願日 平成13年3月22日(2001. 3. 22)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-91375(P2000-91375)  
(32) 優先日 平成12年3月29日(2000. 3. 29)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

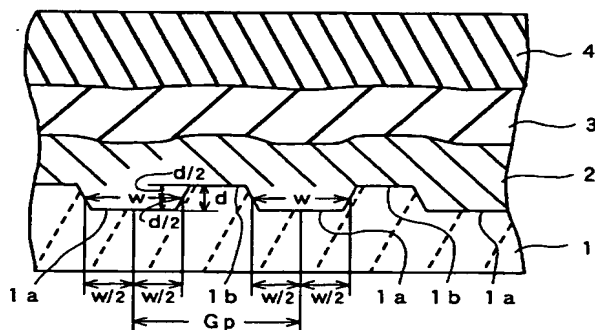
(71) 出願人 000003067  
ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
(72) 発明者 福澤 成敏  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
(74) 代理人 100100561  
弁理士 岡田 正広

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金反射膜に比べコストダウン効果や高反射特性が得られる銀反射膜を使用しながら、耐高温高湿特性にも優れる光記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 光透過性基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層、金属からなる光反射層及び保護層が順次積層された光記録媒体であって、光反射層は、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度を $I(111)$ 、(200)面によるX線回折強度を $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜である光記録媒体。光反射層の形成において、スパッタリング室内のスパッタリングガス圧力を制御する(例えば、0.23~1.00Pa)ことによって、前記銀を主成分とする薄膜を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 光透過性基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層、金属からなる光反射層及び保護層が順次積層された光記録媒体であって、光反射層は、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度を $I(111)$ 、(200)面によるX線回折強度を $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜である、光記録媒体。

【請求項2】 光透過性基板に形成されたグルーブの深さが150～200nmであり、グルーブの幅が0.2～0.4 $\mu$ mである、請求項1に記載の光記録媒体。

【請求項3】 グルーブピッチが0.5～1.5 $\mu$ mである、請求項1又は2に記載の光記録媒体。

【請求項4】 記録層における有機色素は、アゾ系色素及び／又はシアニン系色素である、請求項1～3のうちのいずれか1項に記載の光記録媒体。

【請求項5】 光透過性基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層、スパッタリング法による金属からなる光反射層及び保護層を順次積層する光記録媒体の製造方法であって、スパッタリング法による光反射層の形成において、スパッタリング室内のスパッタリングガス圧力を制御することによって、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度を $I(111)$ 、(200)面によるX線回折強度を $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜を形成する、光記録媒体の製造方法。

【請求項6】 スパッタリング室内のスパッタリングガス圧力を0.23～1.00Paの範囲とする、請求項5に記載の光記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光記録媒体及びその製造方法に関し、より詳しくは、記録層に有機色素、光反射層に銀をそれぞれ用いた耐高温高湿特性に優れた光記録媒体及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】大容量情報記録媒体として、種々の記録原理に基づいた有機記録層や無機記録層を備えた追記型や書換型の光ディスクが開発され、有機色素記録層を用いた追記型光ディスクでは、CD-R、DVD-Rが実用化されている。

【0003】この追記型光記録媒体の一般的な構造は、光透過性基板上に有機色素を主成分とする記録層及びスパッタリング法で成膜された金属からなる光反射層がこの順に設けられ、更に樹脂からなる保護層が光反射層上にこれを覆うように設けられたものである。貼り合わせ型光記録媒体の場合には、前記構造の記録可能な光記録

媒体を一方に用いるか、又は両方に用いて接着層を介して貼り合わせた構造とされている。なお、光透過性基板の表面(光透過性基板の記録層と接する側の面)には通常、照射されるレーザ光の走査を案内し、レーザ光が照射予定位置を正確にたどるように、予め凹状の案内溝(一般にプレグループと称する)が形成されている。

【0004】この追記型光記録媒体において、光反射層の金属成分としては、コストダウンや高反射特性の追求のため、金から銀へ代替する要望が高まり、銀を主成分とする光反射層(銀反射層)がCD-R、DVD-Rにおいて実用化に至っている。しかし、銀は金に比べ化学的安定性が劣る。そのため、銀反射層を有する光記録媒体では高温高湿環境において、金を用いた光反射層(金反射層)に比べ、反射率の低下または光反射層と記録層との相互作用等に起因するエラーの増加などの問題が生じ易い。これらの問題は、特にDVD-Rのように記録密度を高めた媒体に大きな影響を及ぼす。このように、銀反射層を有する光記録媒体は、十分高い耐久性を有しているとは言えず、DVD-Rのように記録密度が高まってきている昨今において、さらなる改善が望まれている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、金反射層に比べコストダウン効果や高反射特性が得られる銀反射層を使用しながら、耐高温高湿特性にも優れた光記録媒体を提供することにある。また、本発明の目的は、前記光記録媒体の製造方法を提供することにある。

【0006】本発明者は、耐高温高湿特性を向上させるために、銀のスパッタリング成膜条件と高温高湿保存後の特性との関係を検討した結果、成膜条件によって初期の反射特性、ジッター特性及びエラー特性は変化しないものの、高温高湿保存後のエラーの増加を抑制できることが分かった。

【0007】そして、成膜条件によって優れた耐高温高湿特性が得られた光反射層の銀の結晶構造を検討した結果、特開平7-110964号公報に開示されているような薄膜評価法のひとつである、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度を $I(111)$ 、(200)面によるX線回折強度を $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ となるような銀の多結晶構造であることを突き止めた。

【0008】光反射層をこのような銀の多結晶薄膜とすることによって、高温高湿保存後の波形歪みが抑えられ、エラーの増加が非常に抑えられた、長寿命の優れたCD-RまたはDVD-Rを作成できることを見出し、本発明を完成した。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、光

透過性基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層、金属からなる光反射層及び保護層が順次積層された光記録媒体であって、光反射層は、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度を $I(111)$ 、(200)面によるX線回折強度を $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜である光記録媒体である。

【0010】前記光記録媒体において、光透過性基板に形成されたグループの深さは例えば150~200nmであり、グループの幅は例えば0.2~0.4 $\mu$ mである。前記光記録媒体において、グループピッチ（隣り合うグループ同士の間隔）は例えば0.5~1.5 $\mu$ mである。前記光記録媒体において、記録層における有機色素は、アゾ系色素及び／又はシアニン系色素であることが好ましい。

【0011】また、本発明は、光透過性基板上に少なくとも、有機色素を含有する記録層、スパッタリング法による金属からなる光反射層及び保護層を順次積層する光記録媒体の製造方法であって、スパッタリング法による光反射層の形成において、スパッタリング室（チャンバー）内のスパッタリングガス圧力を制御することによって、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度を $I(111)$ 、(200)面によるX線回折強度を $I(200)$ としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜を形成する、光記録媒体の製造方法である。前記製造方法において、スパッタリング室内のスパッタリングガス圧力を例えば0.23~1.00Paの範囲とするとよい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の光記録媒体の構成は、従来の追記型の光記録媒体と基本的に同様であり、プレグループが形成された光透過性基板上に、レーザー光によって記録再生を行う有機色素を含有する記録層が設けられ、前記記録層上に光反射率を得るための光反射層が設けられ、さらに前記光反射層上に記録層及び光反射層を保護するための保護層が設けられているものである。

【0013】貼り合わせ型光記録媒体は、このような層構成の光記録媒体を一方に用いるか、又は両方に用いて接着層を介して貼り合わせることによって得られる。あるいは、接着層が光反射層上の保護層を兼ねている光記録媒体も本発明に含まれる。また、光透過性基板の耐傷性を高めるために、前記基板の記録層とは反対側の面に有機保護層を設けてもよい。

【0014】前記光透過性基板の材料としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、オレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂や、ガラス等の無機材料を利用することが

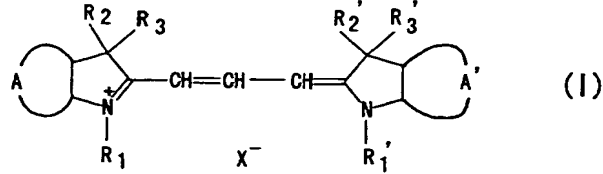
できる。樹脂材料を用いた場合は主として射出成形により、ガラスを用いた場合は主として2P法により、母型のプレグループを転写することにより基板が得られる。プレグループは通常、スパイラル状に形成される。基板の厚みは通常、CD-R用の場合は1.2mm程度で、DVD-R用の場合は0.6mm程度である。

【0015】本発明において、光透過性基板に形成されたグループの深さ(d)は、例えば150~200nmであり、好ましくは160~190nmであり、グループの幅(w)は、例えば0.2~0.4 $\mu$ mであり、好ましくは0.25~0.35 $\mu$ mである。本発明において、グループピッチ(Gp)は、例えば0.5~1.5 $\mu$ mであり、好ましくは0.6~1.0 $\mu$ mであり、より好ましくは0.7~0.9 $\mu$ mである。このような構成とすることによって、高密度記録が達成される。

【0016】図1は、グループ深さ(d)、グループ幅(w)及びグループピッチ(Gp)の各寸法を説明するための光記録媒体の部分断面図である。図1において、光透過性基板(1)表面には、グループ(1a)とランド(1b)とが形成されている。基板(1)上に以下に述べる有機色素記録層(2)が形成されている。記録層(2)上に光反射層(3)が形成され、光反射層(3)上に保護層(4)が形成されている。グループ幅(w)は、グループ深さ(d)の1/2の深さ位置におけるグループ幅である。グループピッチ(Gp)は、隣り合うグループ(1a)(1a)同士の間隔であり、例えば、隣り合うグループ(1a)(1a)の幅(w)方向中心同士の間隔である。本発明の光記録媒体にランド記録又はグループ記録を行う場合には、トラックピッチはグループピッチ(Gp)に等しい。ランド&グループ記録を行う場合には、トラックピッチはグループピッチ(Gp)とは異なる値となる。

【0017】前記基板上に有機色素を主成分とする記録層を形成する。記録層に用いる有機色素としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、アントラキノン系色素、アゾ系色素、含金属アゾ色素、トリフェニルメタン系色素、スクワリリウム系色素、クロコニウム系色素、ホルマザン系、アズレニウム系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素等が挙げられる。これらのうち、スピニコートに用いる溶媒選択の幅広さ、吸収波長の微調整の容易さ等の点で、シアニン系色素、含金属アゾ色素が好ましい。含金属アゾ色素とシアニン色素とで塩形成された色素を用いることも好ましい。これらの色素は、それぞれ、単独であるいは混合して、CD-R用の場合は780nm付近、DVD-R用の場合630~660nm付近の光吸収特性を考慮した上で用いられる。この記録層に耐光性を向上させるため、一重項酸素クエンチャー、紫外線吸収剤等を混合してもよい。色素カチオンと一重項酸素クエンチャーアニオンとのイオン結合体を有機色素として用いることも好ましい。

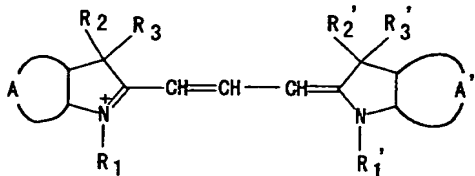
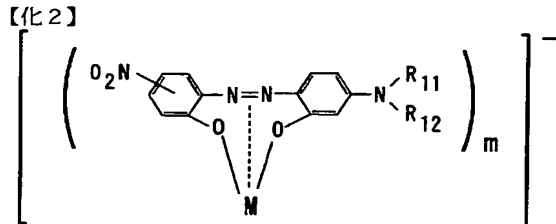
【0018】DVD-R用の光記録媒体の場合、シアニン系色素として一般式(1)で示されるシアニン系色素



(ここで、A及びA'は、同一又は異なって、置換基を有しても良い芳香族環又は置換基を有しても良い縮合芳香族環を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>1</sub>'は、同一又は異なって、置換又は非置換のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'は、同一又は異なって、置換又は非置換のアルキル基又は置換又は非置換のアリール基を表し、X<sup>-</sup>は陰イオンを表す。)

R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'が表す置換又は非置換のアルキル基としては、炭素原子数1～4の置換又は非置換のアルキル基が挙げられる。X<sup>-</sup>が表す陰イオンとしては、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ハロゲンイオン等が挙げられ、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>が好ましい。

【0019】DVD-R用の光記録媒体の場合、限定されないが、次式で示される含金属アゾ色素とシアニン色素とで塩形成された色素を用いることができる。



(ここで、A及びA'は、同一又は異なって、置換基を有しても良い芳香族環又は置換基を有しても良い縮合芳香族環を表し、R<sub>1</sub>及びR<sub>1</sub>'は、同一又は異なって、置換又は非置換のアルキル基を表し、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'は、同一又は異なって、置換又は非置換のアルキル基又は置換又は非置換のアリール基を表す。R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、同一又は異なって、置換又は非置換のアルキル基を表し、mは1又は2を表し、Mは、1価～3価の遷移金属を表す。) Mが表す遷移金属としては、Ni、Co、Fe、Cu等が挙げられ、Co、Niが好ましい。R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>が表す置換又は非置換のアルキル基としては、炭素原子数1～4の置換又は非置換のアルキル基が挙げられる。含金

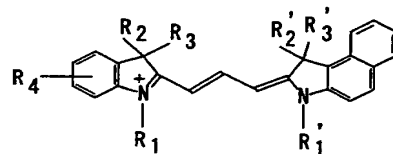
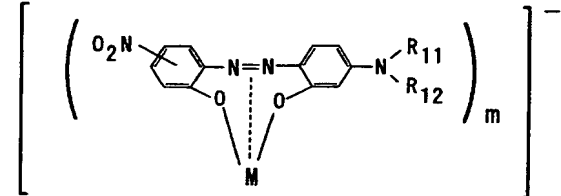
を用いることができる。

【化1】

属アゾ色素とシアニン色素とは塩形成されるような割合で用いられる。

【0020】上記式で示される塩形成された色素には、例えば、次式で示される塩形成された色素が含まれる。

【化3】



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、m、及びMは、それぞれ、上記式におけるのと同義である。R<sub>4</sub>は、水素原子、置換又は非置換のアルキル基、置換又は非置換のアリール基、又はハロゲン原子を表す。) R<sub>1</sub>、R<sub>1</sub>'、R<sub>2</sub>、R<sub>2</sub>'、R<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>'、R<sub>4</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>が表す置換又は非置換のアルキル基としては、炭素原子数1～4の置換又は非置換のアルキル基が挙げられる。含金属アゾ色素とシアニン色素とは塩形成されるような割合で用いられる。

【0021】記録層の形成は、有機溶剤に有機色素を溶解した塗布液を調製し、この塗布液を前記基板上にスピンコートすることにより好ましく行うことができる。塗布液に用いる有機溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系等から、用いる色素に応じて適宜選択すればよい。スピンコート後、必要に応じて塗膜を乾燥させる。記録層の膜厚は、レーザ光等の記録光のパワーに対する記録感度、使用する波長、光反射層の光学定数、記録層の材質等に応じて適宜選択され、通常、50～500nmの範囲である。

【0022】前記記録層上に、銀又は銀を含む合金を用いてスパッタリング法によって銀を主成分とする光反射層を形成する。銀を含む合金としては、銀に加え、金、銅、パラジウム、アンチモン、ロジウム、白金、チタン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステ

ン、バナジウム等から選ばれる1種以上の元素を含むものが挙げられるが、高反射率を得るためにはAgの含有率を95原子%以上とすることが好ましい。

【0023】銀は導電性が高い材料であり、DCスパッタリングにより成膜することが好ましい。光反射層の形成において、銀を主成分とする薄膜（銀薄膜）の膜厚分布を一定にするためには、（有機色素膜が形成された）基板の直上に基板よりも大きな径を有するターゲットを配することが望ましく、基板を自転させる場合もある。基板とターゲット間の距離は30～60mmにすることが一般的である。この距離が30mm未満であると、熱によるダメージを受けたり、面内での膜厚分布差が大きくなる等の問題が起こりやすい。逆にこの距離が60mmを超えると、スパッタされたターゲット原子とスパッタリングガスとの衝突が多くなり、スパッタされたターゲット原子の利用効率が低下し生産的ではない。

【0024】スパッタリングを行うための導入ガスとしては、不活性な希ガスが一般的に用いられ、扱い易さやコストの面からアルゴンガスが主に選択される。

【0025】本発明においては、スパッタリング室内のスパッタリングガス圧力を制御することによって、光透過性基板面に対する入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルの(111)面によるX線回折強度をI(111)、(200)面によるX線回折強度をI(200)としたとき、 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜を形成する。

【0026】スパッタリング室内ガス圧力は、ターゲット基板間の距離、スパッタ装置の設定などによって異なるが、今回実験で用いたのと同型の装置では従来、5～10Pa程度のガス圧力でスパッタリングが行われている。スパッタリングガス圧力を変化させると、スパッタリングによって形成される薄膜の膜質に影響を与えることが知られている。一般的に室温に近い基板温度では、スパッタリングガス圧力が大きいほど、スパッタリング層が柱状構造で成長するため、疎な膜構造となり、逆にスパッタリングガス圧力が小さいほど緻密な膜構造となる。

【0027】銀薄膜を形成する場合においても、スパッタリング室内ガス圧力を変化させてスパッタリングすると、薄膜の結晶配向性が変化する。入射角を $\theta$ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルにおいて、アルゴンガス圧力が0.23～8.17Pa程度の範囲では、アルゴンガス圧力が大きいほど、薄膜結晶中の銀の面心立方格子の(200)面と(111)面の相対強度比 $I(200)/I(111)$ は小さくなり、アルゴンガス圧力が小さいほど、相対強度比 $I(200)/I(111)$ は大きくなる。

【0028】スパッタリングパワーを大きくしたり、あるいはスパッタリング時間を長くすると、アルゴンガス圧力が一定ならば、上記各面の強度はそれぞれ増加してゆくものの、両者の相対強度比はほぼ変化しない。つま

り両者の相対強度比は、2kW～6kWの範囲のスパッタリングパワーや、1秒～6秒の範囲のスパッタリング時間によって制御することは困難である。

【0029】本発明において、放電が行われる限界付近である0.23Paのアルゴンガス圧力でスパッタリングを行うと、相対強度比 $I(200)/I(111) = 0.55 \sim 0.60$ 付近の銀薄膜となり、この媒体では、高温高湿保存（例えば、80℃、80%RH、100時間保存、いわゆるアーカイバル試験）後の特性も初期特性とほぼ変化せず良好である。これより大きい強度比 $I(200)/I(111)$ を有する銀薄膜は、アルゴンガス圧力を小さくしても放電が安定に継続して起こらないために、現在用いられている通常のスパッタリング装置では作製することが困難である。

【0030】アルゴンガス圧力を大きくすると強度比 $I(200)/I(111)$ が小さくなり、0.73Paのアルゴンガス圧力でスパッタリングを行うと、強度比 $I(200)/I(111) = 0.47$ 付近の銀薄膜が得られる。この媒体では、高温高湿試験保存後の特性も初期特性とほぼ変化せず良好である。1.00Paのアルゴンガス圧力でスパッタリングを行うと、強度比 $I(200)/I(111) = 0.41$ 付近の銀薄膜が得られる。強度比 $I(200)/I(111) > 0.40$ の銀薄膜を有する媒体では、高温高湿試験保存後においても、市販のDVD-Videoプレイヤーでモザイク等の再生不具合が発生せず、実用的には十分な耐高温高湿特性を有する。このことから、反射膜形成におけるスパッタリングガス圧力を0.23～1.00Paの範囲とすることが好ましく、0.23～0.73Paの範囲とすることがより好ましい。

【0031】このように、相対強度比 $I(200)/I(111)$ すなわち銀薄膜の微細構造と、光記録媒体の耐高温高湿特性との間に密接な関連がある。すなわち、光反射層が相対強度比 $I(200)/I(111) > 0.40$ である銀を主成分とする薄膜であれば、光記録媒体の反射特性、ジッター特性及びエラー特性は、高温高湿保存後においても実用的観点から良好である。この強度比 $I(200)/I(111)$ は0.41以上であることが好ましく、0.47～0.60の範囲であることがさらに好ましい。強度比 $I(200)/I(111)$ の上限は特に定められないが、スパッタリングによる薄膜作製の観点からは0.60程度である。

【0032】一方、強度比 $I(200)/I(111)$ が小さくなるに従って、光記録媒体の特性のうち特にPIエラーが初期に対して高温高湿保存後に増加していく傾向にある。PIエラーはDVD Specifications for Recordable Disc, Ver 1.0, Part 1の2.1.7.3章及び3.2章に記載されている。 $I(200)/I(111)$ が0.40以下になると、市販のDVD-Videoプレイヤーでモザイク等の再生不具合が発生しやすい。

【0033】スパッタリング時のアルゴンガス圧力の増

減と相対強度比  $I(200)/I(111)$  の大小との関係は、本発明者が検討したところ、異なるスパッタリング装置においても差異はない。異なるスパッタリング装置においては、アルゴンガス圧力を同じとした場合に、 $I(200)$  及び  $I(111)$  の絶対強度が異なることはある。いずれのスパッタリング装置を用いた場合においても、アルゴンガス圧力を調整し、相対強度比  $I(200)/I(111) > 0.40$  を有する銀薄膜を形成すれば、実用上十分な耐高温高湿保存特性を有する光記録媒体が得られる。

【0034】前記銀を主成分とする光反射層の厚みは、特に限定されることなく、例えば  $10 \sim 500 \text{ nm}$  程度であり、DVD-R の場合には  $50 \sim 200 \text{ nm}$  程度である。銀薄膜の膜厚は一般的に、スパッタリングの投入パワー及び/又はスパッタリング時間により制御される。しかし、これらの条件は、スパッタリング装置のスパッタリング室の大きさや形等の構造、磁場の強さ等の状態、スパッタリングターゲットのエロージョンの進行具合（スパッタリングターゲットの使用状況によって変わる目減りの状態）、基板とターゲット間の距離等の様々な要因によって変化するため、一概には記せない。

【0035】銀薄膜の膜厚は、アルゴンガスのスパッタリング室内への導入量の変更によっても制御できる。アルゴンガス導入量が少ないと、スパッタリングによる放電が生じにくくなり、銀薄膜の膜厚は小さくなる。アルゴンガス導入量が極端に多いと、スパッタされたターゲット原子の平均自由行程が小さくなるため、この場合にも、銀薄膜の膜厚は小さくなる。このため、アルゴンガス導入量は、放電が安定に継続して起こり、また平均自由行程が小さくなりすぎないような範囲に設定される。従来、一般的にアルゴンガス導入量は  $10 \sim 100 \text{ sccm}$  の範囲であった。本発明においては、スパッタリング室内ガス圧力を  $0.23 \sim 1.00 \text{ Pa}$  の範囲とするために、例えばスパッタリング装置としてCD-Coat1200（芝浦（株）製）を用いる場合には、アルゴンガス導入量を  $2 \sim 10 \text{ sccm}$  の範囲とすることが好ましい。この範囲では、アルゴンガス導入量が多いほど膜厚は大きくなる傾向にある。

【0036】前記光反射層上に保護層を形成する。保護層は記録層及び光反射層を保護することができればよく、保護層の構成材料は特に限定されない。保護層の材料としては、保護層を容易に形成できること等の理由から、紫外線硬化型樹脂、特にアクリル系の紫外線硬化型樹脂が好ましく用いられる。保護層は、光反射層上に紫外線硬化型樹脂を硬化後の厚み  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  で塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。塗布は、光反射層の損傷を避けるためにスピンコート法により行うことが好ましいが、スクリーン印刷法、ディッピング法又はスプレーコート法等により行ってもよい。

【0037】このようにして、本発明の光記録媒体が得られる。貼り合わせ型の光記録媒体とする場合は、さら

に、得られた光記録媒体を一方に用いるか、又は両方に用いて接着層を介して貼り合わせる。接着層に用いる貼り合わせ剤としては、加熱硬化型接着剤、紫外線硬化型接着剤、ホットメルト接着剤、粘着性接着剤等が挙げられるが、作業性、生産性の点で紫外線硬化型接着剤が好ましい。接着層は、スピンコート法やスクリーン印刷法によって形成することができる。

【0038】

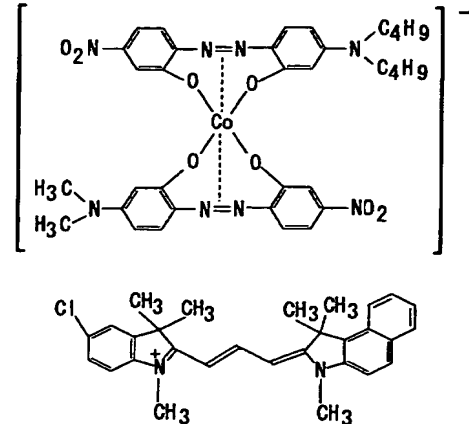
【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0039】【実施例1】光透過性基板として、周期的に蛇行したグループとプレピット (Pre-Pit) が設けられたランド部とを有する直径  $120 \text{ mm}$ 、厚さ  $0.6 \text{ mm}$  のポリカーボネート基板を用いた。図1を参照して、グループ深さ ( $d$ ) は  $170 \text{ nm}$  であり、グループ幅 ( $w$ ) は  $0.29 \mu\text{m}$  であり、グループピッチ ( $Gp$ ) は  $0.74 \mu\text{m}$  であった。

【0040】記録層用の色素としては、下記構造式で示される含金属アゾ色素とシアニン色素とで塩形成された色素を用いた。この色素をテトラフルオロプロパノールに溶解して2重量%の塗布溶液を調製し、この塗布溶液を前記基板上に乾燥後の膜厚（ランド部における膜厚）が  $60 \text{ nm}$  となるようにスピンコート法により塗布した。

【0041】

【化4】



【0042】次いで、有機色素記録層上に光反射層として、平均厚さ  $190 \text{ nm}$  の銀薄膜を、成膜アルゴンガス圧力  $0.23 \text{ Pa}$ （スパッタリング室内へのアルゴンガス導入量： $2 \text{ sccm}$ ）、成膜パワー  $4 \text{ kW}$ 、ターゲットー基板間距離  $47 \text{ mm}$ 、成膜時間  $4$  秒の条件で、スパッタリング装置を用いたDCマグネトロンスパッタリング法により形成した。スパッタリング装置は、CD-Coat1200（芝浦（株）製）を用いた。

【0043】この条件で成膜した銀薄膜についてX線回



折スペクトルを測定した。測定にはJEOL製 JDX8030を用い、測定条件は、使用X線に管電圧50kV、管電流40mAで発生させ単色化したCu-K $\alpha$ 線、広角ゴニオメーターを用いて、発散スリットの発散角を1°、散乱スリットの発散角を1°として、受光スリットの幅を0.4mm、走査速度を1.20°/min、計数はサンプリング幅を0.04°とした。I(200)/I(111)は0.58であった。

【0044】この光反射層上に紫外線硬化型樹脂SD-318（大日本インキ化学（株）製）をスピンコート法により硬化後の厚さが6 $\mu$ mとなるように塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。

【0045】得られた光記録媒体2枚を次のようにして貼り合わせた。2枚の光記録媒体の保護層上にそれぞれ、紫外線硬化型接着剤SK7000（ソニーケミカル（株）製）をスクリーン印刷法により塗布し、紫外線を照射し、2枚の媒体を保護層同士が向かい合うようにして貼り合わせた。

【0046】得られた光記録媒体について、評価装置DDU-1000（（株）パルステック工業製）を用い、線速度3.5m/secでEFM信号を最適記録レーザーパワー（Po）で記録し、高温高湿保存試験（80℃、80%RH、100時間保存）を行った。この試験前後でのPIエラーをn=5で評価した（半径23～25mm）。PIエラーのデコーダーはM-5298E（KENWOOD（株）製）を用いた。また、前記試験後に実機再生テストを5機種の市販DVD-Videoプレイヤーを用いて行った。この結果、高温高湿保存試験後においても平均PIエラーの増加は見られず、市販DVD-Videoプレイヤーでの再生でも全く問題なく、良好な特性であった。

【0047】表1に、銀薄膜の成膜条件と、高温高湿保存試験によるPIエラー増加率（%）、DVD-Videoプレイヤーでの再生評価を示す。

（再生評価）

通常再生：5機種のDVD-Videoプレイヤー全てにおいて、再生に問題がなかった場合

再生不良：5機種のDVD-Videoプレイヤーのうち、1機種でもモザイク等の不良が発生した場合

【0048】【実施例2】銀薄膜の成膜パワーを3kWとした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.55であった。

【0049】【実施例3】銀薄膜の成膜パワーを2kW

とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.54であった。

【0050】【実施例4】銀薄膜の成膜パワーを3kW、成膜時間を5秒とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.56であった。

【0051】【実施例5】銀薄膜の成膜パワーを3kW、成膜時間を3秒とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.49であった。

【0052】【実施例6】銀薄膜の成膜パワーを3kW、アルゴンガス圧力を0.53Pa（アルゴンガス導入量：5sccm）とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.49であった。

【0053】【実施例7】銀薄膜の成膜パワーを3kW、アルゴンガス圧力を0.73Pa（アルゴンガス導入量：7sccm）とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.47であった。

【0054】【実施例8】銀薄膜の成膜パワーを3kW、アルゴンガス圧力を1.00Pa（アルゴンガス導入量：10sccm）とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.41であった。

【0055】【比較例1】銀薄膜の成膜パワーを3kW、アルゴンガス圧力を1.45Pa（アルゴンガス導入量：15sccm）とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.38であった。

【0056】【比較例2】銀薄膜の成膜パワーを3kW、アルゴンガス圧力を2.75Pa（アルゴンガス導入量：30sccm）とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.28であった。

【0057】【比較例3】銀薄膜の成膜パワーを3kW、アルゴンガス圧力を4.32Pa（アルゴンガス導入量：50sccm）とした以外は、実施例1と同様に光記録媒体の作製を行い、実施例1と同様に評価を行った。I(200)/I(111)は0.17であった。

【0058】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3
成膜パワー (kW)	4	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3
成膜時間 (秒)	4	4	4	5	3	4	4	4	4	4	4
アルゴンガス圧力 (Pa)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.53	0.73	1.00	1.45	2.75	4.32
銀反射層の厚み (nm)	190	161	110	196	125	165	170	176	165	168	173
I (200) / I (111)	0.58	0.55	0.54	0.56	0.49	0.49	0.47	0.41	0.38	0.28	0.17
高温高湿保存試験前の平均PIエラー (RZ3-25)/8ECC	7.7	6.8	6.2	7.4	7.5	7.5	6.4	7.8	6.4	7.6	7.5
高温高湿保存試験による平均PIエラー増加率	10%以下	10%以下	10%以下	10%以下	10%以下	10%以下	10%以下	30%	60%	80%	110%
DVD-Video 再生評価	通常再生	通常再生	通常再生	通常再生	通常再生	通常再生	通常再生	通常再生	再生不良	再生不良	再生不良

【0059】表1より、アルゴンガス圧力を小さくすると強度比  $I(200) / I(111)$  が大きくなる傾向が見られた。実施例1～8では、高温高湿保存試験後のPIエラー増加は見られないか又は僅かであり、DVD-Video プレイヤーでの再生不良は起こらなかった。 $I(200) / I(111) \geq 0.47$ である実施例1～7では、特に良好な結果が得られた。よって、相対強度比  $I(200) / I(111) > 0.40$  の関係を満たせば信頼性の高いディスクが得られることが示された。これに対して、比較例1～3では、高温高湿保存試験後にPIエラーは顕著に増加し、DVD-Video プレイヤーで再生不良が見られた。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、銀を主成分とする光反射膜を使用しながら耐高温高湿特性に優れた光記録媒体を提供することができる。この光記録媒体では、金反射膜を有する光記録媒体に比べコストダウン効果や高反射

特性が得られる。

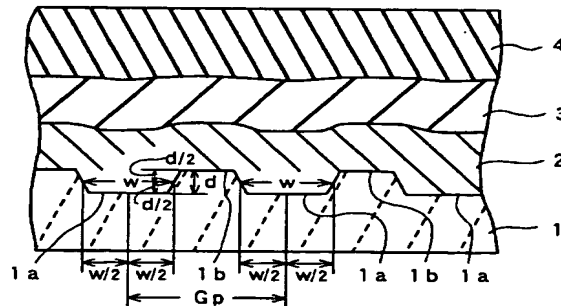
【図面の簡単な説明】

【図1】 グループ深さ(d)、グループ幅(w)及びグループピッチ(Gp)の各寸法を説明するための本発明の光記録媒体の一例の部分断面図である。

【符号の説明】

- (1) 光透過性基板
- (2) 有機色素記録層
- (1a) グループ
- (1b) ランド
- (d) グループ深さ
- (w) グループ幅
- (Gp) グループピッチ
- (3) 光反射層
- (4) 保護層

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 2 3 C 14/34		G 1 1 B 7/26	5 3 1
G 1 1 B 7/26	5 3 1	B 4 1 M 5/26	Y